

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-348055

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08  
9/087

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5  
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平5-158179

(22) 出願日

平成5年(1993)6月4日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 耐ブロッキング性と定着性に優れた静電荷像  
現像用トナーを提供することにある。

【構成】 少なくとも重合性単量体、融点が50～95  
℃を有するワックス、荷電制御剤及び芳香族オキシカル  
ボン酸を使用して重合法により製造された静電荷像現像  
用トナーにおいて、トナー表面から5nm以内のトナー  
最表面層内にワックス及び荷電制御剤が、下式で満足さ  
れる状態に偏在せしめたことを特徴とする。

【数1】

$$\begin{cases} 5.0 \leq A/a < 50 \\ B/b < 0.75 \\ 0.01 < a \leq 5.0 \\ 5.0 \leq b \leq 35 \end{cases}$$

b ; 仕込みワックス (質量%)

A ; トナー表面層中に存在する荷電制御剤存在量 (質量  
%)

B ; トナー表面層中に存在するワックス存在量 (質量  
%)

a ; 仕込み荷電制御剤量 (質量%)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合性単量体、融点が50～95℃を有するワックス、荷電制御剤及び芳香族オキシカルボン酸を使用して重合法により製造された静電荷像現像用トナーにおいて、トナー表面から5nm以内のトナー最表面層内にワックス及び荷電制御剤が、下式で満足される状態に偏在せしめたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【数1】

$$\begin{cases} 5.0 \leq A/a < 50 \\ B/b < 0.75 \\ 0.01 < a \leq 5.0 \\ 5.0 \leq b \leq 35 \end{cases}$$

A；トナー表面層中に存在する荷電制御剤存在量（質量％）

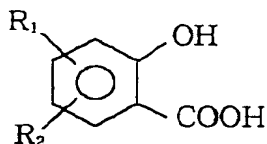
B；トナー表面層中に存在するワックス存在量（質量％）

a；仕込み荷電制御剤量（質量％）

b；仕込みワックス（質量％）

【請求項2】 前記芳香族オキシカルボン酸が

## 【化1】



（R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素、炭化水素基あるいはO、N、Sを含む炭化水素基を示し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一でも異なっても良い。）で示されるものであって、前記荷電制御剤に対して1～50質量％含有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、潜像を顕像化する方法に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法に用いるトナーとしては、一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0003】この製造方法（粉碎法）はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなければならない。ところが、こういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。更に、このような脆性の高い

材料は、複写機等現像用を使用する際、更なる微粉碎ないしは粉化を受けやすい。また、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合いによっては、カブリの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならない。また、破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。更に、荷電制御剤もトナー表面に均一に分散させることも難しく、帯電性の面で不十分な点が残る。

【0004】一方、これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号及び同51-14895号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を、均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0005】この方法は、粉碎工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく、軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出等が生ぜず、荷電制御剤を表面に均一に存在させることも可能であり、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。荷電制御剤をトナー表面に均一に存在させる方法として、製造したトナーに荷電制御剤を機械的処理、熱的処理並びにスプレードライヤー法等を用いる手法が知られている（特開平4-21862号公報）。しかしながら、このような手法は、製造工程が多かつ複雑であり、エネルギー、時間の浪費等、コストアップ要因が大きい。更に外部より強制的に固着させたものでは、どうしても耐久時における荷電制御剤の剥離という問題は回避出来ない。

【0006】また、近年、電子写真法に用いるトナーとして、エコロジー等の観点から、離型性を持たせるためのシリコンオイルを削除することが望まれている。この要求に対し、トナー処方として低融点ワックスを重合性単量体中へ添加し、重合法トナーを製造し、オイル塗布不要の定着（オイルレス定着）が可能なトナーが設計されてきている。しかしながら、このようなトナーは、オイルレス定着は達成されるものの耐ブロッキング性と定着性という相反する要求を満足しきれていない。更にこのことに起因して耐久による画質劣化という点も懸念されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題を解決した、静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0008】すなわち、本発明の目的は、トナーの帯電特性が良好であり、耐久しても、荷電制御剤の剥離がなく、スリーブ汚染、キャリア汚染等の弊害がなく、画像劣化のない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0009】本発明の更なる目的は、耐ブロッキング性が良好である静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0010】本発明の更なる目的は、定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、鋭意検討の結果、下記構成の発明により、上述の要求にこたえることを見い出した。

【0012】すなわち、本発明は、少なくとも重合性単量体、融点が50～95℃を有するワックス、荷電制御剤及び芳香族オキシカルボン酸を使用して重合法により製造された静電荷像現像用トナーにおいて、トナー表面から5nm以内のトナー最表面層内にワックス及び荷電制御剤が下式で満足される状態に偏在せしめたことを特徴とするものである。

【0013】

【数2】

$$\begin{cases} 5.0 \leq A/a < 50 \\ B/b < 0.75 \\ 0.01 < a \leq 5.0 \\ 5.0 \leq b \leq 35 \end{cases}$$

A；トナー表面層中に存在する荷電制御剤存在量（質量％）

B；トナー表面層中に存在するワックス存在量（質量％）

a；仕込み荷電制御剤量（質量％）

b；仕込みワックス（質量％）

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明においては、水系分散媒中において、分散安定剤の存在下、重合性単量体組成物中及び／あるいは水系分散媒中に芳香族オキシカルボン酸を添加することで、工程が簡便で、トナー表面近傍に荷電制御剤を均一かつ強固に存在させることができ、トナー帯電特性、耐久性、耐ブロッキング性、オイルレス定着性に非常に優れたトナーを得ることが出来る。

【0015】この理由は、芳香族オキシカルボン酸を添加することで、重合性単量体組成物中に仕込まれた極性成分である荷電制御剤が、芳香族オキシカルボン酸を添加する前と比較して著しくトナーの最表面層に均一にかつ多く存在する比率が増加し、これに起因して、トナー帯電特性が向上し、耐久性も格段に良好になる。一方、非極性成分は、上述の現象とは逆の傾向を示し、トナー

最表面層における存在比率が減少する。このことは、コア／シェル構造がより確立されたことを意味し、これにより、耐ブロッキング性と定着性という相反する要求が満たせるようになるため、耐ブロッキング性、オイルレス定着性の非常に良好な結果が得られる。また、これら発明の作用効果により、上述したようなあらかじめ製造しておいた核粒子表面に荷電制御剤を機械的处理等で固着することなく、荷電制御剤をトナー表面に確実に存在せしめることが可能となった。

【0016】本発明に使用されるワックスとしては、環球法（JIS K2531）に依る融点が50～95℃、より好ましくは、60～85℃を有するものが望ましい。

【0017】融点が50℃未満の場合にはトナー中に保持する事が困難になるため、コア／シェル構造を保つことが出来なくなり、その結果、耐ブロッキング性が不良となる。融点が95℃を超えると、ワックスを溶解させたモノマー系の粒度が急激に上昇するため、造粒性が大きく低下する。さらに、離型性も低下するため、定着性が不良となる。

【0018】また、本発明において、製造の際の荷電制御剤とワックスの仕込み量をa、bとし、製造したトナーの最表面層に存在する荷電制御とワックスの量をA、Bとしたとき、

$$5.0 \leq A/a < 50 \quad (\text{好ましくは } 6.0 < A/a < 20)$$

$$B/b < 0.75 \quad (\text{好ましくは } B/b < 0.30)$$

$$0.01 < a \leq 5.0 \quad (\text{好ましくは } 0.1 < a < 3.0)$$

$$5.0 \leq b \leq 35 \quad (\text{好ましくは } 10 < b < 25)$$

であることが必要である。

【0019】A/aの値が5.0未満の場合には、トナー表面に存在する荷電制御剤量が不十分であるがゆえに、トナー帯電特性が悪く、例えば、摩擦帯電の立ち上がりが遅い。A/aの値が50以上の場合には、トナー表面に存在する荷電制御剤量が多過ぎるために、表面上の荷電制御剤が剥離し易くなり、キャリア汚染を生じ、結果的に耐久画像劣化を助長する。

【0020】また、B/bの値が、0.75以上の場合には、トナー表面に存在する離型剤量が過剰であるがゆえに、ブロッキング特性が悪化する。

【0021】aの値が0.01以下である場合には、トナー全体における荷電制御剤量が不足するため、十分なトナー帯電特性が得られず、画像濃度が低く、トナー飛散やカブリを生じ易くなる。さらに顔料分散も不良となる。aの値が5.0を超える場合には、トナー表面に存在する荷電制御剤量が多過ぎるために、トナーの絶縁性の低下が生じ、環境条件で画像濃度に大きな影響を及ぼす。

【0022】また、bの値が5.0未満である場合に

は、定着性への効果が現われない、つまりオイルレスの定着ができなくなる。bの値が35を超える場合には、トナー中の着色剤の分散が不均一でありかつ、造粒の不安定化という問題が発生して不都合となる。

【0023】また、本発明において荷電制御剤とワックスのトナー表面存在量は、特に限定するものではないが、好ましくは、 $1 \leq A \leq 20$ 、 $B \leq 1.0$ の範囲が望ましい。

【0024】Aの値が1未満の場合には、トナー表面に存在する荷電制御剤量が不十分であるがゆえに、トナーの摩擦帯電が不均一であり、かつ立ち上がりが遅い。そのため、初期画像濃度が低い傾向にある。また、Aの値が20を超える場合には、トナー表面に存在する荷電制御剤が多過ぎるために、表面上の荷電制御剤が剥離し易くなり、キャリア汚染を生じ、結果的に耐久画像劣化を助長する。

【0025】Bの値が1.0を超える場合には、トナー表面に存在するワックス量が多過ぎるために、ブロッキングが発生し、画像も良くなく、スリーブやドラム汚染を招き、画像が不良になる。

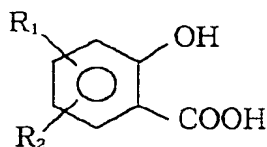
【0026】本発明における芳香族オキシカルボン酸の荷電制御剤に対する含有量は、1～50質量%、より好ましくは、10～40質量%が望まれる。

【0027】芳香族オキシカルボン酸が荷電制御剤に対して1質量%未満の場合には、荷電制御剤が不安定になり、重合時に分解をし、十分なトナー帯電特性が得られない。50質量%を超える場合には、不純物が過剰となるために、キャリア汚染、スリーブ汚染等の不具合が発生し、耐久画像が不良となる。

【0028】本発明における該芳香族オキシカルボン酸は、具体的には

【0029】

【化2】



【0030】で示されるものであり、 $R_1$ 、 $R_2$ は、水素、炭化水素基あるいはO、N、Sを含む炭化水素基を示し、 $R_1$ と $R_2$ は同一でも異なってもよい。より好ましくは、アルキル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ニトロ基、水酸基、水素である。

【0031】また、本発明において、芳香族オキシカルボン酸は、 $50 \pm 40^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $50 \pm 20^\circ\text{C}$ の重合性単量体組成物中あるいは、分散媒中に添加することにより、昇華をせずに使用することが可能となる。

【0032】本発明におけるトナーの「最表面層」とは、重合トナーの表面から深さ5nm以下までの範囲を

示すものとする。

【0033】この最表面層中の荷電制御剤及びワックス量の測定には、X線電子分光法のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を採用した。この方法は、有機化合物表面の構成元素及びその結合状態が定性的、定量的に分析できる方法のうちのひとつで、最近よく用いられている (特開平3-264961号公報、特開平4-21862号公報)。このXPSより求められる測定結果として構成元素のモル濃度がある。このデータと、既知である構成要素の組成式、未知数である構成要素のモル比を連立させて解くことによりモル比を求め、それぞれに構成要素の分子量を掛けた後、規格化することにより、構成要素の質量パーセントが得られる。

【0034】このようにして得られた構成要素の質量パーセントのうち、荷電制御剤のものをA、ワックスのものをBとした。

【0035】尚、今回使用したXPSは、VG社製ESCALAB5であり、測定条件は、

X線源: Mg K $\alpha_{1,2}$

X線出力: 8kV、20mA

アナライザーモード: constant analyzer

energy (CAE) mode pass

energy wide scan 50eV

narrow scan 20eV

分解能: Ag 3d $_{5/2}$  FWHM=1.0eV

スリット: A4

真空度:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

サンプリング: 両面テープによって試料台に固定。

【0036】横軸補正: 中性炭素のC $_{1s}$ ピーク値を284.6eVにした。

【0037】以下、本発明における構成要素を例示する。尚、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0038】上記重合トナーに使用できる重合性単量体としては、スチレン・o-メチルスチレン・m-メチルスチレン・p-メチルスチレン・p-メトキシスチレン・p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸n-ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸n-プロピル・アクリル酸n-オクチル・アクリル酸ドデシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアシル・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸n-プロピル・メタクリル酸n-ブチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸n-オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアシル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸

ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類、その他アクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等の単量体が挙げられる。これらの単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、又は他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0039】本発明では、単量体系には、添加剤として極性基を有する重合体・共重合体を添加して重合することが好ましい。該極性重合体・共重合体は、トナーとなる粒子表層部に集まる為、コア／シェル化が更にすすみ、トナー粒子に耐ブロッキング性等の優れた性質を付与する一方で、トナー内部では比較的低分子量で定着特性向上に寄与するように重合を行うことにより、さらに一層の定着性と耐ブロッキング性という相反する要求を満足するトナーを得ることができる。本発明に使用できる極性重合体・共重合体を以下に例示する。

【0040】メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチルなど含窒素単量体の重合体もしくはスチレン・不飽和カルボン酸エステル等との共重合体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸・不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体もしくはスチレン系単量体等との共重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0041】これら極性重合体・共重合体の添加量としては、0.1～10質量%が好ましい。

【0042】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒の他、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGT R、ベンジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4 R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3 B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカ

イトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。

【0043】本発明においては重合法を用いてトナーを得る為、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等で処理を行っても良い。

【0044】トナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末若しくは、マグネタイト、フェライトなどの化合物がある。特に、本発明においては、重合法を用いてトナーを得る為、磁性体の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。

【0045】本発明において熱ロール定着時の離型性をよくする目的で、トナー中に炭化水素系化合物等一般に離型剤として用いられているワックス類を配合しても良い。本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン・ポリオレフィン系ワックス及び、これらの変性物、例えば、酸化物やグラフト処理物の他、高級脂肪酸、およびその金属塩、アミドワックス、又、エステル系ワックス、例えば、3級または／及び4級炭素を有し、2官能以上のアルコール化合物または、カルボン酸化合物から得られる多官能ポリエステル化合物、1級または／及び2級炭素を有し、2官能以上のアルコール化合物またはカルボン酸化合物から得られる多官能ポリエステル化合物及び3級または／及び4級炭素を有し、モノ官能のエステル化合物などがあげられる。

【0046】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性・水相移行性の殆ど無いものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料・トリフェニルメタン系染料・四級アンモニウム塩・グアニジン誘導体・イミダゾール誘導体・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物・含金属モノアゾ系染料化合物・尿素誘導体・スチレン・アクリル酸共重合体・スチレン・メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0047】これら荷電制御剤の添加量としては、0.1～10質量%が好ましい。

【0048】重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性単量体の0.5～20質量%の添加量が好ましく、単独で、又は、併用しても良い。

【0049】また、本発明では、分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15質量%である。

【0050】各種トナー特性付与を目的とした添加剤としては、トナー中に、あるいはトナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/5以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0051】1) 流動性付与剤：金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど)・カーボンブラック・フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0052】2) 研磨剤：金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)・窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)。

【0053】3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)など。

【0054】4) 荷電制御性粒子：金属酸化物(酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど)・カーボンブラックなど。

【0055】これら添加剤は、トナー粒子100質量部に対し、0.1～10質量部が用いられ、好ましくは、0.1～5質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0056】本発明において用いられる分散媒には、いずれか適当な安定化剤を使用する。例えば、無機化合物

として、リン酸三カルシウム・リン酸マグネシウム・リン酸アルミニウム・リン酸亜鉛・炭酸カルシウム・炭酸マグネシウム・水酸化カルシウム・水酸化マグネシウム・水酸化アルミニウム・メタケイ酸カルシウム・硫酸カルシウム・硫酸バリウム・ベントナイト・シリカ・アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール・ゼラチン・メチルセルロース・メチルヒドロキシプロピルセルロース・エチルセルロース・カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩・ポリアクリル酸及びその塩・デンプン等を水相に分散させて使用できる。これら安定化剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2～20質量部を使用することが好ましい。

【0057】これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中に該無機化合物を生成させても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0058】また、これら安定化剤の微細な分散の為に、重合性単量体100質量部に対して0.001～0.1質量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進する為のものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム・テトラデシル硫酸ナトリウム・ペンタデシル硫酸ナトリウム・オクチル硫酸ナトリウム・オレイン酸ナトリウム・ラウリル酸ナトリウム・ステアリン酸カリウム・オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0059】本発明で用いられる重合トナーは以下の如き方法にて得られる。即ち、重合性単量体中に離型剤・着色剤・荷電制御剤・重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機械またはホモミキサー・ホモジナイザー等により分散せしめる。芳香族オキシカルボン酸は単量体系及び/あるいは水相中に添加しておく。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μm以下の粒径を有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100質量部にたいして水300～3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0060】以下、実施例及び比較例に基づき本発明を具体的に説明するが、これらは、本発明を何ら限定する

ものではない。

【0061】

【実施例】

#### 実施例1

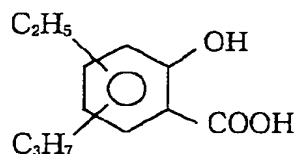
イオン交換水710gに、0.1M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液

スチレン	180g
n-ブチルアクリレート	20g
C. I. ピグメントブルー15:3	15g
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル (共重合比82:8:10, $M_w=59,000$ )	5g
マイクロクリスタリンワックス ( $m.p.=70^\circ\text{C}$ )	45g
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	5g

【0063】上記処方をも60℃に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、12,000rpmにて均一にして、分散、溶解した後、モノマー系を40℃に下げ、

【0064】

【化3】



【0065】を0.75g(荷電制御剤の15%)添加した。重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) [ $t_{1/2}=140$ 分, 60℃下] 10gを溶解し、重合性単量体系を調製した。

【0066】前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、 $\text{N}_2$ 雰囲気下においてTK式ホモミキサーにて10,000rpmで30分間攪拌し、トナー粒子サイズの懸濁液滴を造粒した。

【0067】その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃から80℃へ30分間かけて昇温した後、液温を80℃に保って、12時間重合を続けた。反応終了後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均径=8.1 $\mu\text{m}$ の重合トナーを得た。

【0068】得られたトナーのA/a及びB/bはそれぞれ13.21、0.17であった。このトナーの摩擦帯電量の立ち上がりは速く、50℃、3日間放置した後の耐ブロッキング性も良好であった。

【0069】得られたトナー100質量部に対して、BET法による比表面積が195 $\text{cm}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ0.5質量部を外添した。このトナー5質量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア95質量部を混合し、現像剤とした。

【0070】この現像剤を用いて市販のカラー複写機(CLC-500 キヤノン製)改造機を用いて画出した。現像条件は、21℃/55%の環境下で現像コントラスト320Vとした。

440gを投入し、60℃に加温した後、1.0M- $\text{CaCl}_2$ 水溶液67.7gを徐々に添加して $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

【0062】

【0071】CLC-500の改造機で現像転写させただけの上記転写上の未定着画像を外部定着機[定着ローラーはフッ素系ソフトローラーとし、加圧ローラーはシリコン系ローラーとしたもの(オイル塗布機能なし)]にて定着した。定着スピードは90 $\text{mm/sec}$ とした。

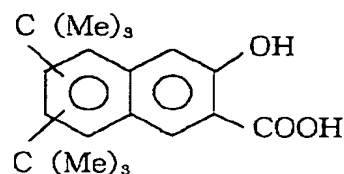
【0072】その結果、2.5万枚耐久後も現像性が低下することなく、安定した良好な画像が得られた。また、オイルレスでも十分な定着性がとれた。

【0073】実施例2

芳香族オキシカルボン酸を

【0074】

【化4】



【0075】とし、2.4g(荷電制御剤の48%)添加する以外は実施例1と同様な処方である。得られたトナーのA/a及びB/bは、それぞれ24.15、0.19であり、更なるコア/シェル構造がとれた。

【0076】このトナーは、実施例1のトナーと同様摩擦帯電量の立ち上がりが速く、耐ブロッキング性も良好であった。

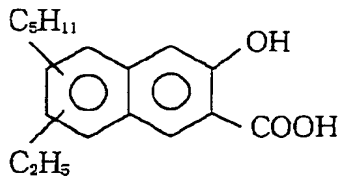
【0077】実施例1と同様な処方で画出し評価を行ったところ、2.0万枚耐久後も現像性の低下がなく、安定かつ良質の画像が得られ、オイルレス定着でも十分な定着性がとれた。

【0078】実施例3

芳香族オキシカルボン酸を

【0079】

【化5】



【0080】とし、2.0 g (荷電制御剤の40%)  
を、実施例1の水系媒体中に分散させた。

【0081】

スチレン	175 g
n-ブチルアクリレート	25 g
C. I. ピグメントブルー 15 : 3	12 g
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル (共重合比 82 : 8 : 10, Mw = 59,000)	8 g
マイクロクリスタリンワックス (mp = 90℃)	45 g
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	5 g

【0082】上記処方をも60℃に加温し、TK式ホモミキサーを用いて、12,000 rpmにて均一にして、分散、溶解した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) [t<sub>1/2</sub> = 140分, 60℃下] 12 gを溶解し、重合性単量体系を調製した。

【0083】これ以降は、実施例1と同様にして重合トナーを得た。得られたトナーのA/a及びB/bはそれぞれ24.93、0.24であった。

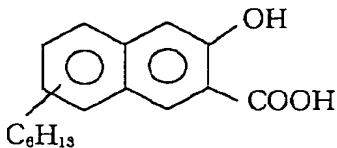
【0084】このトナーは、実施例1と比較し、造粒性はやや劣るものの、トナー帯電特性、耐ブロッキング性、定着性が良好であり、2万枚耐久後も現像性の低下はみられなかった。

【0085】実施例4

芳香族オキシカルボン酸を

【0086】

【化6】



【0087】とし、1.8 g (荷電制御剤の36%)添加する以外は実施例1と同様な処方である。

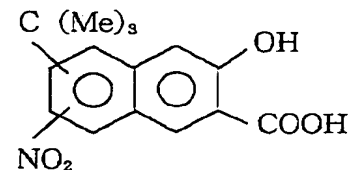
【0088】得られたトナーのA/a及びB/bは、それぞれ9.41、0.22であり、実施例1と同様な結果が得られた。

【0089】実施例5

芳香族オキシカルボン酸を

【0090】

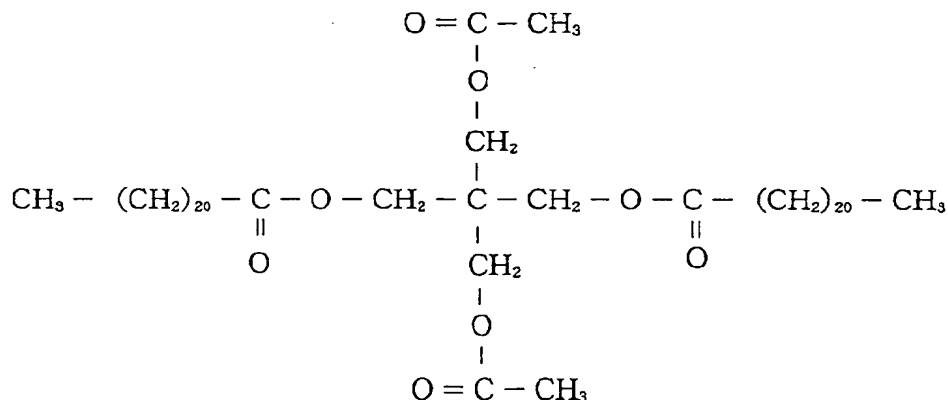
【化7】



【0091】とし、1.2 g (荷電制御剤の24%)添加し、また離型剤を下記構造式のエステル系ワックス

【0092】

【化8】



【0093】とし、50 g添加する以外は、実施例1と同様な処方である。

【0094】得られたトナーのA/a及びB/bは、それぞれ7.14及び0.19であり、実施例1と同じ結果が得られた。

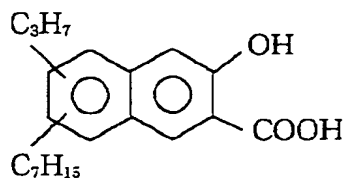
【0095】比較例1

芳香族オキシカルボン酸を

【0096】

【化9】





【0097】とし、その0.045g（荷電制御剤の0.9%）を実施例1の分散媒体中に分散させた以外は、実施例1と同様にして重合トナーを得た。

【0098】得られたトナーのA/a及びB/bはそれぞれ、0.90、0.88であり、トナー帯電性が非常に低い。また、このトナーは、トナー表面に多量のワックスが存在しているためブロッキングを生じた。

【0099】比較例2

芳香族オキシカルボン酸を

【0100】

マイクロクリスタリンワックス (mp = 70℃)

40 g

ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム化合物

5 g

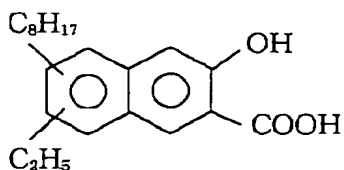
C. I. ピグメントイエロー17

8 g

をアトライター内に添加し、120℃で溶解させ、500rpmで1時間分散させ、この系へ、

【0104】

【化11】



スチレン

180 g

2エチルヘキシルアクリレート

25 g

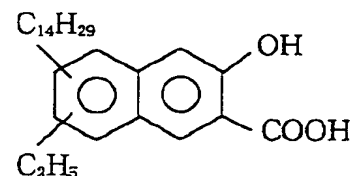
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル

12 g

(共重合比82:8:10, Mw=59,000)

のモノマー系中へ添加し、TK式ホモミキサーを用いて、10000rpmにて均一にして、分散、溶解した後、2,2'-アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)を15g溶解した。後は、実施例1と同様にして重合トナーを得た。

【化10】



【0101】とし、その2.6g（荷電制御剤の52%）を重合性単量体中に分散させた以外は、実施例1と同様にして重合トナーを得た。

【0102】得られたトナーのA/a及びB/bはそれぞれ、51.19、0.70であり、帯電制御剤によるキャリア汚染が生じ、耐久後の現像性は著しく低下した。

【0103】比較例3

【0105】を1g（荷電制御剤に対し20%）添加し、さらに2時間分散させた。この後、60℃まで冷却し、これを、60℃に加温してある

【0106】この結果得られたトナーはA/a及びB/bがそれぞれ、0.97、0.83となり、比較例1と同様な結果となった。

【0107】比較例4

ビスフェノールAジオールとフマル酸を

縮合して得られたポリエステル樹脂

1000 g

(Mn=4000, Mw=16000, Tg=59℃, 酸価=8.1, OH価=16.1)

パラフィンワックス (mp = 70℃)

50 g

C. I. ピグメントイエロー17

35 g

ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム化合物

40 g

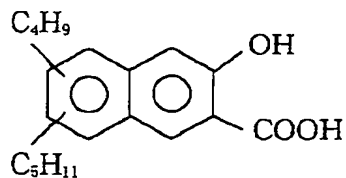
芳香族オキシカルボン酸

4 g

(荷電制御剤の10%)

【0108】

【化12】



【0109】をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った後、2軸式押出機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1～2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して、重量平均径8.5μmのイエロー系樹脂粒子を得た。

【0110】得られたトナーのA/a及びB/bの値はそれぞれ3.31、0.97であった。比較例1と同様な結果となった。

#### 【0111】比較例5

マイクロクリスタリンワックス (mp=40℃) 52gとした以外は、実施例1と同様の処置を行った。

【0112】得られたトナーのA/a及びB/bはそれぞれ4.81、0.83であった。

【0113】このトナーは、コア/シェル構造がほとんどできておらず、トナー帯電特性、耐ブロッキング性がかなり悪く、1000枚耐久後に画像ですでに劣化が生じていた。

#### 【0114】

【発明の効果】本発明によれば、トナー表面近傍に荷電制御剤を均一にかつ強固に存在させることができるため、耐ブロッキング性と定着性という相反する要求を同時に満足することができ、定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することなく高温オフセットを防止できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 千葉 建彦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 神林 誠  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 宮野 和幸  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内